

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2002年 7月30日

出 願 番 号

Application Number:

特願2002-221954

[ST.10/C]:

[JP 2002-221954]

出 願 人

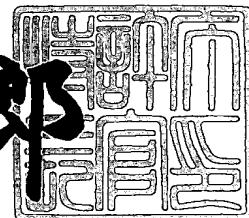
Applicant(s):

豊田合成株式会社
東京シリコン株式会社

2003年 4月 1日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3023085

【書類名】 特許願

【整理番号】 2P259

【提出日】 平成14年 7月30日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 B65D 51/16
B60K 15/05

【発明の名称】 ガスケット

【請求項の数】 3

【発明者】

 【住所又は居所】 愛知県西春日井郡春日町大字落合字長畑 1 番地 豊田合成株式会社内

 【氏名】 佐藤 裕之

【発明者】

 【住所又は居所】 愛知県西春日井郡春日町大字落合字長畑 1 番地 豊田合成株式会社内

 【氏名】 浅井 隆宏

【発明者】

 【住所又は居所】 愛知県西春日井郡春日町大字落合字長畑 1 番地 豊田合成株式会社内

 【氏名】 近藤 俊一

【発明者】

 【住所又は居所】 愛知県尾西市三条字野間 4 番地 株式会社東京シリコーン名古屋工場内

 【氏名】 藤野 寛一

【特許出願人】

 【識別番号】 000241463

 【氏名又は名称】 豊田合成株式会社

【特許出願人】

 【識別番号】 000220088

【氏名又は名称】 東京シリコン株式会社

【代理人】

【識別番号】 100076473

【弁理士】

【氏名又は名称】 飯田 昭夫

【選任した代理人】

【識別番号】 100065525

【弁理士】

【氏名又は名称】 飯田 堅太郎

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 050212

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9912812

【プルーフの要否】 要

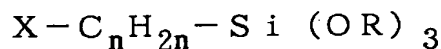
【書類名】 明細書

【発明の名称】 ガスケット

【特許請求の範囲】

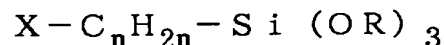
【請求項 1】 ふっ素ゴム系ガスケット本体の表面に滑性処理層を備えたガスケットにおいて、

該滑性処理層が、固体潤滑剤、マトリックスとしてウレタン系樹脂、及び、密着性改善剤として下記化学式で示される反応基結合アルキルトリアルコキシシラン系化合物（以下「シランカップリング剤」）を含有する水系エマルションである滑性処理剤の焼成塗膜であることを特徴とするガスケット。



{但し、X（反応基）：アミノ含有基又はエポキシ含有基、n：2～4 の自然数、R：炭素数 1～3 のアルキル基}

【請求項 2】 前記滑性処理剤が、固体潤滑剤（エマルション形態で）：20～70%、ウレタン系樹脂（エマルション形態で）：20～70%、下記化学式で示される反応基結合アルキルトリアルコキシシラン系化合物：2～8%を含有する水系エマルションであることを特徴とするガスケット。



{但し、X（反応基）：アミノ含有基又はエポキシ含有基、n：2～4 の自然数、R：炭素数 1～3 のアルキル基}

【請求項 3】 前記固体潤滑剤がふっ素樹脂粉末であることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載のガスケット。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【技術分野】

本発明は、滑性処理をしたガスケットに関する。特に、フューエルキャップ用ガスケットに好適な発明である。

【0002】

ここでは、フューエルキャップ用ガスケットを例に採り説明するがこれに限られるものではない。

【0003】

本発明で使用する主たるポリマー及び薬剤の略号は下記の通りである。

【0004】

NBR…ニトリルゴム

PVC…ポリ塩化ビニル

FKM…ふっ素ゴム

【0005】

【背景技術】

従来、フューエルキャップ用ガスケットの材質は、NBR/PVCのポリブレンドが主流であった。NBRにPVCをブレンドすると、耐候性、耐オゾン性、耐油性、耐薬品性、耐摩耗性が改良されるためである。（「増訂新版合成ゴムハンドブック」（昭42-11-30）朝倉書店、p. 662）

そして、図1に示すように、フューエルキャップ12は、給油の度に、開閉する必要がある。この際、キャップ12に組みつけられたガスケット14は、フィラーネック10のシール座面10aと摺動する。このため、すべり性が良好であることが要求される。

【0006】

したがって、従来、ガスケット14の滑性を増大させるために、塩素化処理を行っていた。

【0007】

具体的には、塩素化合物（例えば、トリクロロイソシアヌル酸）を水に溶解させることによって遊離した塩素と、ゴムとを反応させて行っていた。

【0008】

他方、環境問題から、給油口、すなわち、フューエルキャップからのガソリン透過量が従来にもまして少ないことが要求されるようになってきている（例えば、北米法の燃料透過規制）。

【0009】

しかし、当該要求には、NBR/PVCのポリブレンドでは対応できないため、耐ガソリン透過性に優れたふっ素系ゴム（FKM）で形成することが考えられ

る。

【0 0 1 0】

しかし、FKMでも、NBR/PVCの場合と同様、すべり性が十分でないため、滑性処理を行う必要がある。しかし、FKMにはNBR/PVCにおけるような塩素化処理を適用できない。

【0 0 1 1】

そこで、二硫化モリブデン (MoS_2) 等の固体潤滑剤を塗布 (打粉) してみたが、耐久試験後 (たとえば着脱3000回) に剥がれてしまい、すべり性を長期間維持できないことが分かった。

【0 0 1 2】

【発明の開示】

本発明は、上記にかんがみて、フューエルキャップの耐久試験後においても、滑性処理層の剥離がなく、すべり性の低下もほとんどないガスケットを提供することを目的とする。

【0 0 1 3】

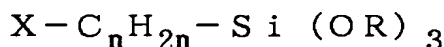
本発明のガスケットは、上記課題 (目的) を下記構成により解決するものである。

【0 0 1 4】

ふっ素ゴム系ガスケット本体の表面に滑性処理層を備えたガスケットにおいて

該滑性処理層が、固体潤滑剤、マトリックスとしてウレタン系樹脂、及び、密着性改善剤として下記化学式で示される反応基結合アルキルトリアルコキシシラン系化合物 (以下「シランカップリング剤」) を含有する水系エマルションである滑性処理剤の焼成塗膜であることを特徴とする。

【0 0 1 5】



{但し、X (反応基) : アミノ含有基又はエポキシ含有基、n : 2 ~ 4 の自然数、R : 炭素数 1 ~ 3 のアルキル基}

また、本発明のガスケットに使用する滑性処理剤は、組成的には、固体潤滑剤

(エマルション形態で) : 20~70%、ウレタン系樹脂 (エマルション形態で) : 20~70%、上記反応基結合アルキルトリアルコキシシラン系化合物 (以下「ATAS」) : 2~8%を含有する水系エマルションとなる。

【0016】

ウレタンとATASとを組み合わせることにより、滑性処理層とFKMとの密着性が増大する。その理由は、下記の如くであると推定される。

【0017】

焼成時の熱硬化反応に伴うウレタン樹脂の強度向上及びシランカップリング剤 (ATAS) とFKM配合物薬剤との水素結合による。

【0018】

上記各構成のガスケット用滑性処理剤において、固体潤滑剤をふっ素樹脂粉末とすることが、望ましい。

【0019】

他の固体潤滑剤に比して摩擦係数が低いためである。ちなみに、グラファイト : 0.8、二硫化モリブデン : 0.68、に対してPTFE (ふっ素樹脂) : 0.04である。

【0020】

【発明を実施するための最良の形態】

以下、本発明をフューエルキャップ用のガスケットに適用する場合について詳細に説明する。

【0021】

ガスケットにおける滑性処理層を形成する滑性処理剤は、基本的には、固体潤滑剤、マトリックスとしてウレタン系樹脂、及び、密着性改善剤として反応基結合アルキルトリアルコキシシラン系化合物を含有する水系エマルションである。

【0022】

ここで、固体潤滑剤としては、ふっ素樹脂粉末が望ましいが、(超)硬質PE、ポリアミド (ナイロン) 粉末等のプラスチック系のもの、さらには、二硫化モリブデン (MoS_2)、窒化ホウ素、ふっ化黒鉛、二硫化タンゲステンなどの無機系の固体潤滑剤を挙げることができる (「化学便覧応用編改訂3版」 (

昭55-3-15)、丸善、p. 965参照)。

【0023】

そして、固体潤滑剤は、通常、エマルションの形態で配合し、そのエマルション形態での濃度は、通常20～70%、望ましくは30～60%とする。

【0024】

具体的には、ふっ素樹脂(ポリテトラフルオロエチレン: PTFE)粉末の場合、「PTFEディスパージョン」として、「D1-E、D2-E、D3-E」(ダイキン工業株式会社)、「30-J」(デュポン株式会社)、「AD-1、AD-639、AD-936」(旭硝子株式会社)等の品番で上市されているものを使用できる。

【0025】

ウレタン系樹脂を使用するのは、強靱で耐油性を含めた耐薬品性に優れ、かつ、経時劣化の少ない(耐久性に優れている。)ためである。そして、ポリエステル系、ポリエーテル系を問わない。適宜、ウレタン樹脂と相溶性が良好な耐候性も良好なアクリル樹脂を併用してもよい。

【0026】

そして、ウレタン系樹脂も固体潤滑剤と同様、エマルションの形態で配合しそのエマルション形態での濃度は、通常20～70%、望ましくは30～60%とする。

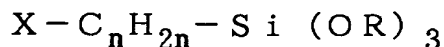
【0027】

具体的には、「ウレタン樹脂エマルション」として「ユーコート UWS-145」(三洋化成工業株式会社)、「ウレタン-アクリル複合エマルション」として「VONCOAT CG-5010・5030・5050・5060」(大日本インキ化学工業株式会社)等の各商品名で上市されているものを好適に使用できる。

【0028】

上記シランカップリング剤としては、下記化学式で示されるシランカップリング剤を使用可能である。

【0029】



{但し、X (反応基) : アミノ含有基又はエポキシ含有基、n : 2 ~ 4 の自然数、R : 炭素数 1 ~ 3 のアルキル基}

具体的には、反応基がアミノ含有基であるものとしては、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-(2-アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン、3-(2-アミノエチル)アミノプロピルトリエトキシシラン等を、

反応基がエポキシ含有基であるものとしては、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン等を、それぞれ好適に使用可能である。

【 0 0 3 0 】

シランカップリング剤の配合量は、通常 2 ~ 8 %、望ましくは 4 ~ 6 % とする。シランカップリング剤の配合量が過少では、密着性増大効果を期待できず、過多では、密着性増大効果の更なる増大が期待できないとともに、滑性処理剤の滑性作用に悪影響を与えるおそれがある。

【 0 0 3 1 】

そして、本発明の滑性処理剤は、上記各成分の他に、適宜、分散染料、多価アルコールを適宜添加することが望ましい。

【 0 0 3 2 】

ここで、分散染料は、滑性塗膜の塗布の有無を視認し易くするためである。ここで、分散染料の配合量は、液組成で 0 ~ 5 %、望ましくは、1 ~ 3 % とする。

【 0 0 3 3 】

また、多価アルコールは、液安定性のために添加するものである。具体的には、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、グリセリン等を好適に使用可能である。

【 0 0 3 4 】

そして、要求塗布厚及び塗布機器の性能に応じて、水(純水)で適宜希釈して使用する。水の添加量は、上記エマルジョン組成液 1 0 0 重量部に対して、3 0 ~ 6 0 重量部である。

【 0 0 3 5 】

上記固体潤滑剤及びウレタン樹脂は配合時には、必ずしもエマルションの形態でなくてもよく、滑性処理剤の調製最終工程でエマルションの形態とすればよい。

【 0 0 3 6 】

次に、上記滑性処理剤（表面処理剤）の使用態様を説明する。

【 0 0 3 7 】

適用ガスケットの本体は、ふっ素ゴム系とする。

【 0 0 3 8 】

ふっ素ゴムとしては、ふっ化ビニリデンー六ふっ化プロピレン共重合体（VDF-HFP系）、ふっ化ビニリデンー六ふっ化プロピレンーテトラフルオロエチレン三元共重合体（VDF-HFP-TFE系）、ふっ化ビニリデンーペルフルオロビニルエーテルーテトラフルオロエチレン共重合体（VDF-TFE変性系）、テトラフルオロエチレンーペルフルオロビニルエーテル共重合体（含ふっ素ビニルエーテル系）等を挙げることができる。これらのうちで、耐寒性に優れたVDF-TFE変性系のものが望ましい。

【 0 0 3 9 】

これらのふっ素ゴムの加硫系は、ポリアミン加硫系、ポリオール加硫系、過酸化化物加硫系を問わない。

【 0 0 4 0 】

そして、上記FKMを原料ゴムとするゴム配合物で加硫成形したガスケット本体に対して、上記水系エマルションであるガスケット用表面処理剤（滑性処理剤）を塗布する。塗布態様は、通常、スプレー塗布とするが、浸漬塗布や刷毛塗りであってもよい。

【 0 0 4 1 】

そして、塗布量は、乾燥膜厚で3～40 μ m、望ましくは、5～22 μ mとなる量とする。膜厚が過少では、滑性塗膜が磨耗して耐久性に信頼性が欠け、厚すぎると、ひび割れ（クレージング）・亀裂（クラック）・剥離等が発生し易く、やはり、耐久信頼性に欠ける。

【 0 0 4 2 】

上記塗布後、通常、 $100\sim 250^{\circ}\text{C}\times 60\sim 5\text{分}$ 、望ましくは $160\sim 200^{\circ}\text{C}\times 40\sim 10\text{分}$ とする。

【 0 0 4 3 】

焼き付け温度が低すぎると、十分な引張り強度を得がたく、逆に、高過ぎると、破断伸びが小さくなり（塗膜が硬くかつ脆くなる。）、前記塗膜が厚い場合と同様、ひび割れ・亀裂・剥離等が発生しやすくなる。

【 0 0 4 4 】

こうして、滑性処理をしたガスケット 1 4 は、図 1 に示すようなフューエルキャップ 1 2 に組み付けた後、該フューエルキャップ 1 2 をフィラーネック 1 0 に取付ける。

【 0 0 4 5 】

フューエルキャップ 1 2 は、フィラーネック 1 0 に嵌合する樹脂製のクロージャ 1 6 と、該クロージャ 1 6 の上部を覆うシェル 1 8 とからなる。クロージャ 1 6 は、フィラーネック 1 0 の雌ねじ部 1 0 b にねじ込み可能に雄ねじ部 1 6 a を備えている。そして、クロージャ 1 6 の上端にはシェル 1 8 と係合するフランジ部 1 7 を備え、フランジ部 1 7 の下面にガスケット 1 4 が組みつけられている。

【 0 0 4 6 】

なお、シェル 1 8 とクロージャ 1 6 との間には、所定以上の回転トルクがクロージャ 1 6 に作用しないようにラチェット機構 2 0 が配されている。

【 0 0 4 7 】

こうしてガスケット 1 4 が組み付けられたフューエルキャップは、後述の試験例で示す如く、耐久試験後においても、滑性塗膜層の剥離がなく、十分なすべり性を確保でき、設定回転トルクにおいて、十分なシール性（圧縮代）の確保が期待できるものである。

【 0 0 4 8 】

【試験例】

下記各配合処方 of ゴム配合物を用いて、図 2 に示す寸法仕様のガスケットをそれぞれ下記条件で成形をした。

【 0 0 4 9 】

N B R / P V C 系 ゴ ム 配 合 処 方

N B R / P V C = 7 0 / 3 0	1 0 0 部
S R F ブ ラ ッ ク	1 0 5 部
プ ロ セ ス オ イ ル	4 0 部
ス テ ア リ ン 酸	1 部
亜 鉛 華	5 部
ワ ッ ク ス	2 部
老 化 防 止 剤	4 部
硫 黄	0 . 5 部
加 硫 促 進 剤	4 部

* ト ラ ン ス フ ァ ー 成 形 : 1 7 0 ℃ × 1 0 m i n

F K M 配 合 処 方

T H V 系 F K M	1 0 0 部
M T ブ ラ ッ ク	1 3 部
水 酸 化 カ ル シ ウ ム (C a (O H) ₂)	3 部
有 機 過 酸 化 物 (ハ イ ド ロ パ ー オ キ サ イ ド 系)	3 部
架 橋 助 剤	2 部

* 圧 縮 成 形 : 一 次 加 硫 1 7 0 ℃ × 1 0 m i n 、 二 次 加 硫 2 0 0 ℃ × 2 4 h

こ う し て 調 製 し た 各 ガ ス ケ ャ ッ ト に つ い て 、 下 記 表 面 処 理 を 行 っ て そ れ ぞ れ 実 施 例 ・ 比 較 例 ・ 従 来 例 の ガ ス ケ ャ ッ ト を 調 製 し た 。

【 0 0 5 0 】

< 実 施 例 >

下 記 組 成 の 滑 性 処 理 剤 を F K M 製 ガ ス ケ ャ ッ ト 本 体 に ス プ レ ー 塗 布 後 、 直 ち に 、 乾 燥 炉 に 入 れ 9 0 ℃ × 5 分 の 条 件 で 乾 燥 後 、 1 8 0 ℃ × 2 0 m i n の 条 件 で 焼 成 を 行 っ て 、 滑 性 塗 膜 (1 5 μ m) を 形 成 し た 。

【 0 0 5 1 】

滑 性 処 理 剤 組 成

P T F E エ マ ル シ ョ ン	4 5 % 、
---------------------	---------

ウレタン樹脂エマルション	4 5 %、
分散染料	3 %、
プロピレングリコール	3 %、
3 - (2 - アミノエチル) アミノプロピルトリメトキシシラン	5 %

上記組成物を 1 0 0 部に対して純水適量を加えて、滑性処理用塗布液とした。

【 0 0 5 2 】

< 比較例 >

二硫化モリブデン（平均粒径 1 μ m）を F K M 製ガスケット本体に打粉して滑性塗膜を形成した。

【 0 0 5 3 】

< 従来例 >

トリクロロイソシアヌル酸の水溶液中に N B R / P V C 製ガスケット本体を浸漬した後、水洗後、乾燥することにより滑性処理を行った。

【 0 0 5 4 】

< すべり性 / シール性試験 >

上記各方法で滑性処理したガスケットを組み付けたフューエルキャップを、耐久試験（3 0 0 0 回フィラーネックに脱着後）した後、1 . 5 N · m のまでの締め付けトルクと回転角の関係を調べた。

【 0 0 5 5 】

さらに、その状態で、ロードセルに組み付けキャップ内の圧力を 1 2 . 7 k P a として、こじりシール性試験を行った。こじりシール性試験においては、フューエルキャップが破壊するまで 1 0 m l / 分以上の漏れなきことを合格とした（評価結果を図 3 （B）に示す。なお、こじりシール性試験は、下記の如く行った。

【 0 0 5 6 】

図 1 （B）に示す如く、シール 1 8 の下端部 1 8 a の約 1 / 4 にこじり治具 2 1 をあて、矢印 2 2 方向にこじり荷重を負荷して行った。

【 0 0 5 7 】

キャップトルク / 回転角の関係を図 3 に示すが、本発明のすべり性が良好であ

ることが分かる。すなわち、本発明の実施例は、 MoS_2 打粉の比較例に比しては勿論、塩素化処理した従来例に比しても、小さい締め付けトルクで大きな回転角度が得られることがわかる。何れも、静的シール性は合格であったが、本発明の実施例ガスケットは、回転角度が大きく圧縮代が確保し易いため、こじりシール性のようなより厳格なシール性を確保し易いことがわかる。

【 0 0 5 8 】

試験例における寸法のガスケットにおいて、締め付けトルク $1.5 \text{ N} \cdot \text{m}$ のとき、 MoS_2 打粉の比較例では、回転角が 93° [換算圧縮代 (締め代) : 1.6 mm] であったのに対し、本発明の実施例では、回転角が 190° [換算圧縮代 : 3.3 mm] であった。

【 0 0 5 9 】

【先行関連技術】

本発明の発明性に影響を与えるものではないが、技術水準を示す先行関連技術として下記のような文献が存在する。

【 0 0 6 0 】

特開平 1 1 - 2 5 5 9 2 9 号 : リン系化成剤を含む表面処理剤を使用して、一次加硫後のふっ素ゴム表面に塗布/乾燥後、加熱して表面処理層を形成するとともに二次加硫した後、ふっ素樹脂をコーティングして、コーティング層の密着性を確保する。

【 0 0 6 1 】

特開 2 0 0 0 - 3 3 7 5 1 5 : ガスケットの弾性層 (例、FKMゴム) を、弾性層より硬い被覆層 (例、ふっ素樹脂) を被覆する事により、押圧時のクリープやフローを防止する。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明を適用するガスケットの適用部位を示すガスケットの装着態様概略断面図及びこじり試験におけるキャップとこじり治具との位置関係を示す図

【図 2】

ガスケットの一形態を示す拡大断面図

【図 3】

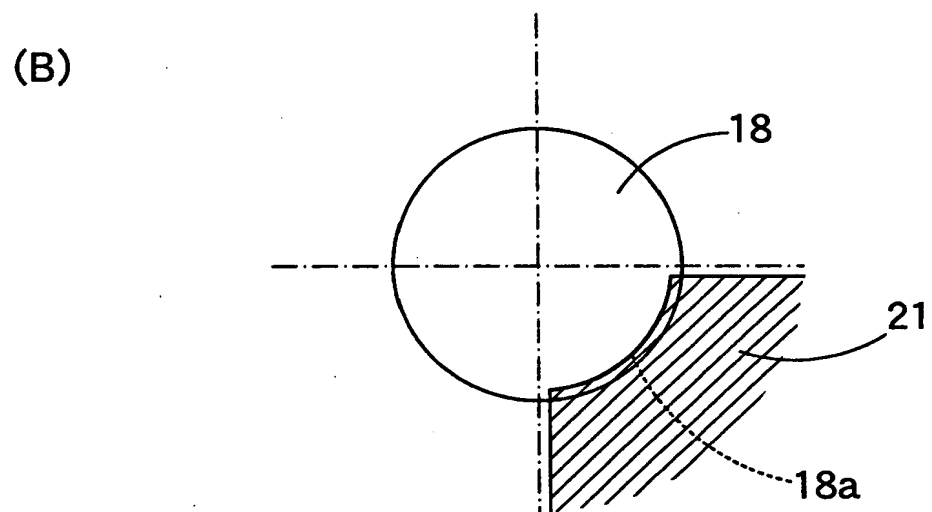
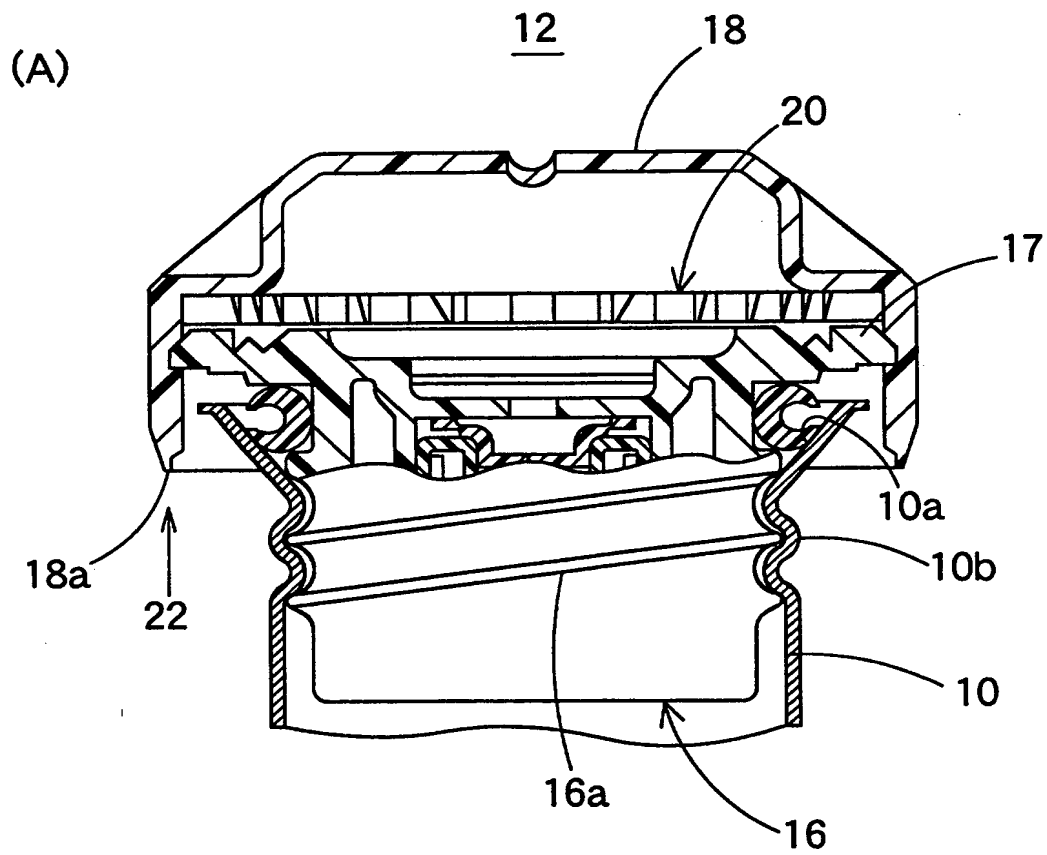
試験例におけるトルク／キャップ回転角との関係を示すグラフ図及びこじり試験結果を示す図表

【符号の説明】

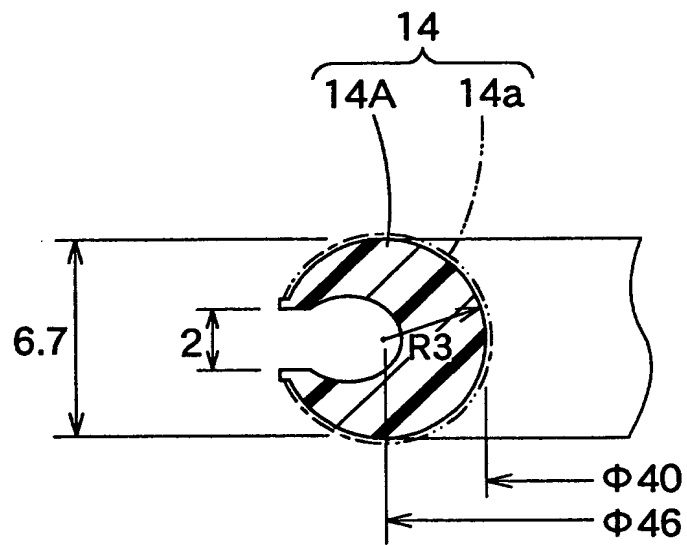
- 1 2 フューエルキャップ
- 1 4 ゴムガスケット（ガスケット）
- 1 4 A ガスケット本体
- 1 4 a 滑性塗膜

【書類名】 図面

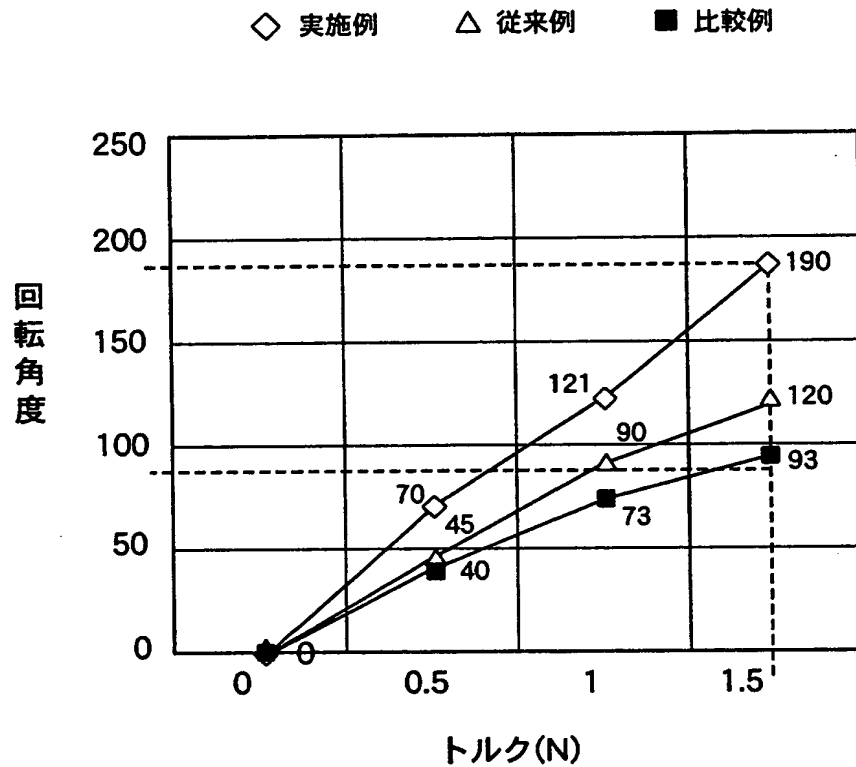
【図 1】



【図 2】



【図 3】



こじりシール性試験結果(耐久試験後)

		判 定
実施例	◇	○
比較例	■	×
従来例	△	○

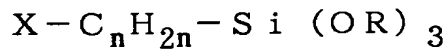
【書類名】 要約書

【要約】

【目的】 フュエルキャップの耐久試験後においても、滑性処理層の剥離がなく、すべり性の低下がほとんどないガスケット用滑性処理剤を提供すること。

【構成】 ふっ素ゴム系ガスケットの滑性処理剤において、

固体潤滑剤、マトリックスとしてウレタン系樹脂、及び、密着性改善剤として下記化学式で示される反応基結合アルキルトリアルコキシシラン系化合物（以下「シランカップリング剤」）を含有する水系エマルションであることを特徴とするガスケット用滑性処理剤。



{但し、X（反応基）：アミノ含有基又はエポキシ含有基、n：2～4の自然数、R：炭素数1～3のアルキル基}

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 2 4 1 4 6 3]

1. 変更年月日 1 9 9 0 年 8 月 9 日

[変更理由] 新規登録

住 所 愛知県西春日井郡春日町大字落合字長畑 1 番地

氏 名 豊田合成株式会社

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000220088]

1. 変更年月日	1990年 8月30日
[変更理由]	新規登録
住 所	埼玉県川越市芳野台1丁目103番37号
氏 名	東京シリコン株式会社